

Efficiency of Sonofenton Degradation in Removal of Sulfacetamide from Aqueous Solutions Using Nanoscale Zerovalent Iron Particles

Torkan Abdili¹,
Mehdi Fazlzadeh²,
Morteza Alighadri³,
Kourosh Rahmani³

¹MSc Student in Environmental Health Engineering, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

²Instructor, Department of Environmental Health Engineering, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

³Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

(Received March 8, 2017 Accepted August 21, 2017)

Abstract

Background and purpose: In recent years, the presence of antibiotics in aquatic environment has received increasing attention. These compounds remain in the environment, because of incomplete elimination in conventional wastewater treatment processes. Advanced oxidation processes are used to remove many pollutants. The aim of this study was to evaluate the efficiency of sono-fenton degradation in removal of sulfacetamide in presence of zerovalent iron nanoparticles.

Materials and methods: An experimental-laboratory scale study was carried out in which NZVI was synthesized through reducing iron sulfate by sodium borohydride. The effects of some variables such as pH (3-9), NZVI concentration (1-8g/L), H₂O₂ concentration (0.05-2 M) and contact time (5-90 min) were investigated on the process efficiency. Concentration of residual antibiotic was analyzed by HPLC-UV equipped with a C18 column.

Results: The maximum removal efficiency was observed at pH=3, 60 min contact time, 5 g/L NZVI concentration and H₂O₂ concentration of 1 M. In these optimal conditions, the removal efficiency was 91% and COD removal degree was 27%.

Conclusion: The experiments showed that the sonocatalytic process using NZVI nanoparticles along with adding H₂O₂ as an oxidant is an efficient method to remove sulfacetamide and other biological resistant compounds.

Keywords: sonocatalytic, sulfacetamide, zerovalent iron nanoparticle, advanced oxidation process

بررسی کارایی فرآیند سونوفتون در حذف سولفاستامید از محیط های آبی در حضور نانو ذرات آهن صفر

ترکان عبدیلی^۱

مهدی فضل زاده^۲

مرتضی عالیقدری^۳

کوروش رحمانی^۳

چکیده

سابقه و هدف: در سال های اخیر وجود آنتی بیوتیک ها در محیط های آبی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. ترکیبات مذکور به دلیل عدم تجزیه کامل طی فرآیندهای متداول تصفیه در محیط باقی می ماندند. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به منظور حذف بسیاری از آلاینده ها مورد استفاده قرار می گیرند. هدف از مطالعه حاضر بررسی کارایی فرآیند سونوفتون در حذف آنتی بیوتیک سولفاستامید در حضور نانو ذرات آهن صفر می باشد.

مواد و روش ها: تحقیق انجام شده یک مطالعه تجربی-آزمایشگاهی بود. نانو ذرات آهن صفر به روش احیای سولفات آهن توسط بور هیدرید سدیم تولید گردید. تأثیر پارامترهای مختلف از قبیل pH (۳-۹)، غلظت نانو ذرات آهن صفر (۸g/L-۱)، غلظت پراکسید هیدروژن (۰/۰۵M-۲) و زمان تماس (۵-۹۰ دقیقه) بر کارایی فرآیند بررسی شد. میزان آنتی بیوتیک باقی مانده با استفاده از دستگاه UV-HPLC مجهز به ستون C18 قرائت شد.

یافته ها: طبق نتایج به دست آمده بیشترین میزان حذف سولفاستامید در pH=۳، زمان تماس ۶۰ دقیقه، میزان ۵g/L نانو ذرات آهن صفر و غلظت ۱ مولار پراکسید هیدروژن مشاهده شد. در شرایط بهینه مذکور، میزان حذف سولفاستامید ۹۱ درصد و میزان حذف ۲۷COD درصد بوده است.

استنتاج: طبق آزمایشات صورت گرفته فرآیند سونو کاتالیست به همراه کاربرد نانو ذرات آهن صفر و پراکسید هیدروژن به عنوان عامل اکسید کننده، روشی مؤثر در کاهش آنتی بیوتیک سولفاستامید و سایر ترکیبات مقاوم به تجزیه بیولوژیکی می باشد.

واژه های کلیدی: سونو کاتالیست، سولفاستامید، نانو ذرات آهن صفر، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته

مقدمه

وجود ندارد (۲). ترکیبات دارویی موجود در فاضلاب نه تنها بر کیفیت آب مؤثر بوده، بلکه در دراز مدت منجر به ایجاد اثرات مضر بر اکوسیستم و سلامت جامعه می شود (۳). آنتی بیوتیک ها طیف وسیعی از ترکیبات دارویی می باشند که به طور گسترده ای در علم پزشکی و دامپزشکی مورد استفاده قرار گرفته و از طرق مختلف

در سال های اخیر بسیاری از ترکیبات دارویی در محیط های آبی مانند آب آشامیدنی تصفیه شده، آب های زیرزمینی، پساب و لجن تصفیه خانه های فاضلاب یافت شده اند (۱). از طرفی استانداردها و قوانین کنترل کننده در خصوص بسیاری از آلاینده های نوپدید همانند هورمون ها، سورفاکتانت ها و ترکیبات دارویی

Email: krahmanii@yahoo.com

مؤلف مسئول: کوروش رحمانی - دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

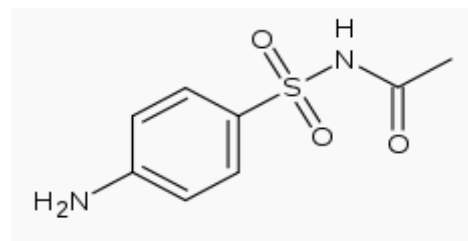
۲. مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

۳. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۲/۱۸ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۶/۴/۱۵ تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۵/۳۰

از قبیل تخلیه مستقیم از تصفیه خانه های فاضلاب شهری، دفع مستقیم زائادات بیمارستانی، مواد دفعی انسانی، صنعت و غیره وارد محیط های آبی می شوند (۴، ۶). مطالعات صورت گرفته نشان داده اند این ترکیبات نه تنها در مقادیر بالا دارای خاصیت سمی بوده است بلکه در مقادیر $\mu\text{g/L}$ و ng/L نیز برای اکوسیستم های آبی و سلامت جامعه خطر بالقوه ای تلقی می شود (۲). در سال های اخیر ترکیبات دارویی بدون هیچ محدودیتی به محیط تخلیه شده اند. اگر چه میزان ورود آن ها به محیط های آبی کم می باشد، اما مقادیر اندک این ترکیبات باعث ایجاد مقاومت باکتریایی و در نتیجه عدم تأثیر گذاری آن ها در درمان مختلف در آینده نزدیک خواهد شد (۷، ۸).

از میان انواع مختلف آنتی بیوتیک ها، سولفانامیدها یکی از مهم ترین و پر مصرف ترین گروه آنتی بیوتیک ها بوده و به طور گسترده ای در درمان عفونت های انسانی و حیوانی و پرورش ماهی مورد استفاده قرار می گیرند (۹). این دسته از آنتی بیوتیک ها سنتتیک بوده و از سولفانیلک اسید به دست آمده و بر علیه باکتری های گرم مثبت و منفی مورد استفاده قرار می گیرند. سولفاستامید یکی از انواع سولفانامیدها می باشد که در درمان عفونت های چشمی کاربرد دارد (۱۰، ۱۲). ساختار مولکولی سولفاستامید در شکل شماره ۱ نشان داده شده است.



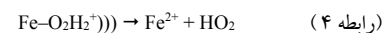
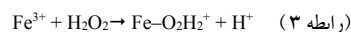
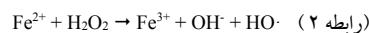
شکل شماره ۱: ساختمان مولکولی آنتی بیوتیک سولفاستامید

تاکنون روش های گوناگونی هم چون روش های فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی برای حذف سولفانامیدها استفاده شده است (۸، ۱۳، ۱۴). روش های تصفیه فیزیکی

تنها آلاینده را از فاز آبی به فاز دیگر تبدیل کرده و روش های بیولوژیکی قادر به حذف آنتی بیوتیک ها نمی باشند (۱۵). روش های مختلفی هم چون کلریناسیون، فرآیندهای غشایی، تبادل یونی و تجزیه بیولوژیکی به منظور حذف آنتی بیوتیک ها پیشنهاد شده است که هر کدام دارای مزایا و معایبی می باشند.

Adams و همکاران در سال ۲۰۰۲ از روش کلریناسیون به منظور حذف سولفانامیدها، تری متوپریم و کاربادکس استفاده نمودند و راندمان بالای ۹۰ درصد را برای تمامی آنتی بیوتیک ها مشاهده کردند. آن ها تشکیل محصولات جانبی کلرینه و تأثیر مداخله گرانه ترکیبات آلی موجود در آب رودخانه را از جمله معایب این روش گزارش کرده اند (۱۶). فرآیندهای غشایی (اسمز معکوس، نانو فیلتراسیون و ترافیلتراسیون) در حذف آنتی بیوتیک ها راندمان مناسبی را از خود نشان داده اند ولی هزینه بالا، حساسیت نسبت به دما، ترکیبات آلی طبیعی موجود در آب و غلظت نمک های محلول در آب از معایب این روش به شمار می رود. هم چنین روش مذکور آلاینده را تغلیظ نموده و آن را به صورت ترکیبات جامد بر جای می گذارد (۸، ۱۷). تبادل یونی از دیگر روش هایی است که در حذف برخی آنتی بیوتیک ها از راندمان خوبی برخوردار است. مهم ترین مشکل این روش نیاز به شستشوی معکوس و احیا و انسداد رزین می باشد (۱۸). طی سال های اخیر، روش های متداول تصفیه به منظور حذف آنتی بیوتیک ها مورد استفاده قرار گرفته اند. در صورت پایین بودن میزان سمیت ترکیب آلاینده در مقابل میکرو ارگانیسم ها کاربرد روش های بیولوژیکی یکی از بهترین گزینه ها می باشد (۱۹). نیاز به زمان طولانی و سرعت کم از معایب این روش به شمار می رود. به دلیل ویژگی آنتی باکتریال آنتی بیوتیک ها فرآیندهای متداول در تصفیه خانه های فاضلاب قادر به حذف کامل آن ها نبوده و به میزان ۶۰-۹۰ درصد پس از فرآیندهای تجزیه زیستی در محیط باقی می ماندند (۲۰، ۲۲، ۲۳).

از جمله روش‌های به کار رفته به منظور تجزیه ترکیبات مقاوم، اکسیداسیون پیشرفته AOPs (Advanced Oxidation Process) می‌باشد (۲۳، ۲۴). فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر مبنای اکسیداسیون فاز مایع به همراه تولید رادیکال هیدروکسیل که بسیار فعال می‌باشد، رخ می‌دهد و در نهایت منجر به تجزیه آلاینده مورد نظر می‌گردد (۲۵، ۲۸). فرایند AOP به منظور تصفیه فاضلاب‌های حاوی مواد آلی با قابلیت تجزیه‌پذیری بیولوژیکی پایین بسیار مناسب می‌باشد (۲۵، ۲۹، ۳۰). فرآیند پیشرفته فنتون (AFP)^۱ با کاربرد نانو ذرات آهن برای تجزیه آلاینده‌های متفاوتی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۳۱). واکنش‌پذیری نانو ذرات آهن ۵۰۰-۱۰۰۰ برابر پودر آهن بوده که به دلیل خوردگی نانو ذرات در شرایط اسیدی و تولید یون آهن می‌باشد. یون‌های تشکیل شده در حضور پراکسید هیدروژن منجر به تجزیه آلاینده‌ها می‌شود (۳۲). در فرآیند AFP ابتدا آهن صفر به آهن (II) تبدیل شده و واکنش‌های بعدی به صورت زیر می‌باشد (۳۱).



از مزایای این روش می‌توان به هزینه پایین، کارایی بالا و تکنولوژی ساده اشاره نمود (۳۳، ۳۴). آهن یک عنصر فراوان و غیر سمی و هیدروژن پراکسید به راحتی قابل کنترل و سازگار با محیط زیست می‌باشد (۵، ۸، ۳۵). کاربرد امواج فرا صوت به همراه کاتالیست مناسب برای تجزیه آلاینده‌های آلی خطرناک مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. امواج صوتی با فرکانس بالاتر

از ۱۶-۲۰ kHz برای واکنش‌های شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. امواج فرا صوت با تشکیل، رشد و فروپاشی حفره‌هایی در فاز مایع منجر به آشفستگی و تولید مقدار زیادی انرژی در راکتور می‌شوند. در فرآیند مذکور انرژی امواج فرا صوت برای تولید رادیکال هیدروکسیل به عنوان عامل اکسیدکننده فعال و به دنبال آن اکسیداسیون ترکیبات آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. علاوه بر این، H_2O_2 تولید شده در نتیجه سونولیز آب همراه با حضور کاتالیست و یون‌های آهن باعث افزایش تجزیه مواد آلی می‌شود (۱۰، ۳۶). سرعت تجزیه ترکیبات آلی با استفاده از امواج اولتراسونیک بسیار پایین می‌باشد، بنابراین روش‌های گوناگونی برای ارتقاء عملکرد مانند کاربرد نانو ذرات آهن صفر قابل استفاده می‌باشد (۳۷، ۳۸). نانو ذره آهن صفر به منظور حذف بسیاری از ترکیبات آلی و غیر آلی مورد استفاده قرار گرفته است. اساس فرآیند، واکنش‌های کاهش است و طی آن ترکیب آلاینده با گرفتن الکترون از آهن به ترکیب با سمیت پایین تر تبدیل می‌شود. در مقایسه با ذرات آهن، سرعت واکنش نانو ذرات آهن صفر ۲۵ تا ۳۰ برابر و ظرفیت جذب بیش تر می‌باشد (۳۹). ساختار مولکولی و اتمی نانو ذرات آهن به گونه‌ای می‌باشد که خصوصیات کاتالیتیکی، شیمیایی، مغناطیسی، مکانیکی، نور و الکتریکی نانو ذرات آهن صفر کاربرد آن‌ها را در تصفیه آب و پساب مورد توجه بسیاری قرار داده است (۴۰). نانو ذرات آهن صفر دارای سطح فعال بیش تر و واکنش‌پذیری بالاتر نسبت به آهن صفر می‌باشند. همچنین این ذرات دارای ظرفیت جذب بالا، قیمت پایین، انرژی جنبشی زیاد و بدون اثرات زیان آور بر محیط زیست بوده و برای حذف و تجزیه بسیاری از آلاینده‌های شیمیایی قابل کاربرد می‌باشد (۴۱، ۴۲، ۴۳). صید محمدی و همکاران در سال ۲۰۱۶ از پر سولفات فعال شده با ازن در حضور امواج فرا صوت به منظور حذف مترونیدازول استفاده کردند. کاربرد امواج فرا صوت به تنهایی در شرایط بهینه و با غلظت اولیه ۵۰

^۱ Advanced Fenton Process

لذا در مطالعه حاضر، کارایی فرآیند سونو شیمیایی در کاهش آنتی بیوتیک سولفاستامید از محیط آبی بررسی گردید.

مواد و روش ها

مواد مورد استفاده

در پژوهش حاضر آنتی بیوتیک سولفاستامید (شرکت Sigma- Aldrich)، متانول مورد نیاز دستگاه HPLC و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش شامل سولفات آهن ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)، H_2O_2 30 درصد وزنی، NaOH ، H_2SO_4 ، بور هیدرید سدیم (NaBH_4) از شرکت MERCK خریداری شد.

دستگاه های مورد استفاده

به منظور تنظیم pH محیط واکنش از دستگاه pH متر ساخت شرکت Behineh SAT 2002 استفاده گردید. به منظور تعیین غلظت آنتی بیوتیک سولفاستامید با استفاده از دستگاه HPLC ستون C18 با قطر داخلی ۴/۶ میلی متر و طول ۲۵ سانتی متر و فاز حامل متانول و فسفات دی هیدروژن سدیم ۰/۰۲۳ مولار به نسبت ۷/۷ ۳۳:۶۷ با دبی ۱ ml/min در طول موج ۲۷۰ نانومتر مدل UV-VIS Detector/JASCO UV-1575 (Intelligent) استفاده گردید. حجم نمونه تزریق شده به دستگاه در هر بار ۲۰ میکرو لیتر بوده است. تمامی دستگاه ها قبل از انجام آزمایشات، مطابق با کاتالوگ مربوطه، کالیبره شدند. دستگاه سونولیز مدل (FAPAN 400R) و فرکانس 24 kHz و توان ۴۰۰ وات استفاده شد.

آماده سازی نانو ذرات آهن صفر

در مطالعه حاضر نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بر اساس روش فاز مایع (Liquid Phase) و احیای سولفات

میلی گرم بر لیتر ماده آلی نشان داد ۳/۶ درصد از ماده آلی حذف گردید. در حالی که راندمان فرآیندهای زن/فرا صوت، پرسولفات/فرا صوت به ترتیب ۶۹ و ۴۳ درصد بوده است. در این مطالعه به منظور افزایش راندمان و سهولت استفاده از امواج US و عدم تولید محصولات سمی، کاربرد هم زمان امواج US و سایر روش ها توصیه گردید (۴۳). مقایسه حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از فرآیند نانو سونو شیمیایی و فرآیند سونولیز نشان داد کاربرد اولتراسونیک به تنهایی کارایی ناچیزی داشته است. استفاده از نانو ذرات TiO_2 در فرآیند حذف، راندمان حذف را افزایش داده و ۹۴/۳ درصد آنتی بیوتیک تتراسایکلین حذف شده است (۷). نتایج به دست آمده در تجزیه اکسیداسیونی کلر فیر آمین به وسیله فرآیند پیشرفته فتون نشان داد که این ترکیب در $\text{pH} = 3$ ، غلظت ۰/۱ mM پراکسید هیدروژن و غلظت ۲۲/۴ mg/L نانو ذرات آهن صفر و زمان ۶۰ دقیقه به طور کامل تجزیه گردید (۴۲). بررسی انجام شده توسط Zha و همکاران در سال ۲۰۱۴ به منظور حذف آموکسی سیلین از محلول آبی به کمک اکسیداسیون پیشرفته فتون نشان داد با کاربرد روش مذکور حذف ۸۶/۵ درصد آموکسی سیلین و کاهش ۷۱/۲ درصد اکسیژن مورد نیاز شیمیایی صورت گرفت (۴۴). در بررسی صورت گرفته توسط ززولی و همکاران در سال ۲۰۱۲، تصفیه شیرابه لندفیل زائدات شهری به سه روش فتون، فوتو فتون و شبه فتون مورد مطالعه قرار گرفت. تحت شرایط بهینه میزان کاهش COD در فرایندهای فتون، شبه فتون و فوتو فتون به ترتیب ۶۹/۶، ۶۵/۹ و ۸۴/۲ درصد گزارش شد و میزان تجزیه پذیری بیولوژیکی (BOD_5/COD) در هر سه روش افزایش داشته است (۴۵). با توجه به مطالعات صورت گرفته در خصوص اثرات زیان بار آنتی بیوتیک ها در محیط زیست و نیز با توجه به قدرت تجزیه بالای فرآیندهای AOPS، توسعه این روش در کاهش اثرات مضر آنتی بیوتیک ها مورد نظر می باشد.

آهن در اثر اضافه کردن محلول بور هیدرید سدیم ساخته شد (۴۶). بر اساس این روش نخست ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۶۵ مولار سولفات آهن به داخل یک ظرف سه دهانه؛ یکی برای وارد کردن پروب اولتراسونیک، یکی برای ورود محلول NaBH_4 و دیگری برای ورود گاز نیتروژن ریخته شد. گاز نیتروژن جهت خروج گاز اکسیژن و جلوگیری از اکسیداسیون نانو ذرات در حین واکنش به کار برده شد. سپس ۲۰ میلی لیتر محلول ۱/۰۵ مولار بور هیدرید سدیم به صورت قطره قطره تحت تأثیر گاز نیتروژن به محلول فوق اضافه شد. با اضافه شدن محلول NaBH_4 ، سوسپانسیون تیره رنگ حاوی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی تشکیل شد. بعد از اتمام واکنش محلول به مدت ۵ دقیقه در معرض امواج اولتراسونیک قرار داده شد. برای جداسازی نانو ذرات از آهنربای قوی با قدرت ۱/۶ تسلا استفاده شد. در نهایت به منظور یون زدایی نانو ذرات سه بار توسط آب دی یونیزه و اتانول و یک مرتبه توسط استون شستشو داده شد و در دسیکاتور خلاء و در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. بعد از آماده سازی نانو ذرات به منظور تعیین خصوصیات آن از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد.

مطالعه حاضر، مطالعه ای تجربی بوده و در مقیاس آزمایشگاهی، به صورت ناپیوسته انجام گرفت. آزمایشات مربوط به حذف سولفاستامید در ظرف واکنش ۲۵۰ میلی لیتری حاوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول واکنش انجام شد. نمونه برداری بر اساس روش $\text{One factor at the time}$ صورت گرفت. ابتدا فاضلاب سنتتیک حاوی غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر ساخته شد pH. محلول با استفاده از H_2SO_4 و NaOH تنظیم شد. مقادیر مورد نظر نانو ذرات و H_2O_2 به محیط واکنش اضافه و ظرف واکنش در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد. پس از گذشت زمان مورد نظر نمونه جهت سنجش آنتی بیوتیک باقی مانده از فیلتر سرنگی $\mu\text{m}2/0$ از جنس PTFE عبور داده شد. نمونه

پسب حاصل توسط دستگاه HPLC مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و بر اساس راندمان حذف محاسبه شد. کلیه آزمایشات به صورت مجزا و در دمای محیط انجام گرفت. در هر مرحله تمام متغیرها ثابت بوده و با تغییر در یک متغیر، مقدار بهینه پارامتر مورد نظر تعیین و در آزمایشات مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

پس از تهیه محلول استوک سولفاستامید، غلظت های هدف از محلول مادر تهیه و مورد مطالعه قرار گرفت. برای بررسی تأثیر pH بر کارایی فرایند سونوفتوتون ابتدا سولفاستامید با غلظت ۵۰ mg/L تهیه و هر بار با تنظیم pH در مقادیر ۷، ۵، ۳ و اضافه کردن پراکسید با غلظت ۰/۵ مولار و مقدار ۱ g/L نانو ذرات آهن صفر بعد از ۳۰ دقیقه زمان راندمان حذف سولفاستامید اندازه گیری شد.

با توجه به نتایج مرحله قبل در این مرحله pH برابر با ۳ تنظیم گردید. به منظور بررسی تأثیر دوز نانو ذرات بر راندمان فرایند سونوفتوتون، محلول سولفاستامید با غلظت ۵۰ mg/L تهیه و هر بار با اضافه نمودن مقادیر ۱، ۳، ۵، ۷ و ۸ نانو ذرات آهن صفر و پراکسید هیدروژن با غلظت ۰/۵ مولار و پس از ۳۰ دقیقه زمان راندمان حذف سولفاستامید بررسی شد.

در $\text{pH} = 3$ و دوز بهینه نانو ذره ۵ g/L، محلول سولفاستامید با غلظت ۵۰ mg/L تهیه و تأثیر غلظت پراکسید هیدروژن در فرایند سونوفتوتون با غلظت های ۲، ۱/۵، ۱، ۰/۵، ۰/۳، ۰/۱، ۰/۰۵ مولار و پس از مدت زمان ۳۰ دقیقه بررسی شد.

به منظور بررسی تأثیر زمان تماس بر کارایی فرایند سونوفتوتون مقدار پارامترهای pH، نانو ذرات آهن صفر و پراکسید هیدروژن با توجه به مراحل قبل طبق مقدار بهینه این پارامترها تنظیم شد. محلول سولفاستامید در غلظت ۵۰ mg/L تهیه و راندمان فرایند سونو کاتالستی پس از گذشت زمان های ۹۰، ۷۵، ۶۰، ۴۵، ۳۰، ۱۵، ۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت.

سینتیک حذف سولفاستامید

سینتیک واکنش به منظور بررسی سرعت واکنش و عوامل موثر بر آن مورد مطالعه قرار می گیرد. در مطالعه حاضر، مدل سینتیکی شبه درجه اول و دوم مورد استفاده قرار گرفت. معادله خطی سینتیک شبه درجه اول و دوم به ترتیب ذکر شده است. شکل خطی مدل درجه اول کاذب به شرح زیر می باشد.

Pseudo-first order equation:

$$\log Ct = (K1/2.303) + \log C0 \quad (\text{رابطه ۵})$$

که در آن Ct (mg/L) به معنی غلظت باقیمانده سولفاستامید در زمان t و (mg/gC0) به معنای غلظت اولیه سولفاستامید می باشد و (K1/۱) min بیان کننده ثابت سرعت درجه اول کاذب می باشد.

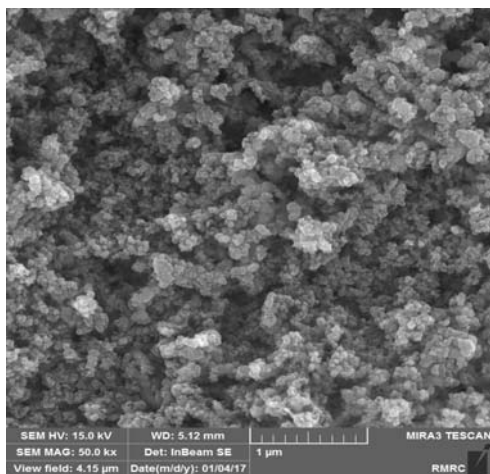
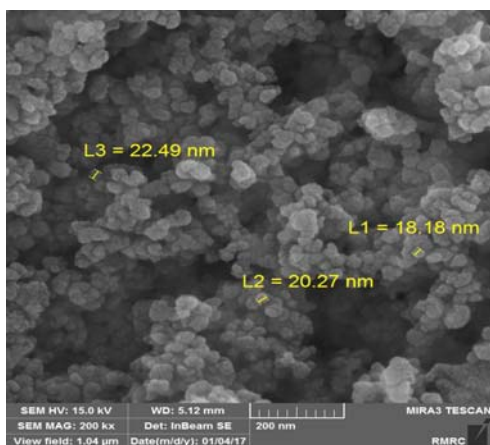
$$\text{Pseudo-second order equation: } \frac{1}{Ct} = \frac{K2}{C0} + \frac{1}{C0} \quad (\text{رابطه ۶})$$

که در آن K2 (mg/g min) بیان کننده ثابت سرعت درجه دوم کاذب می باشد (۴۷).

یافته ها

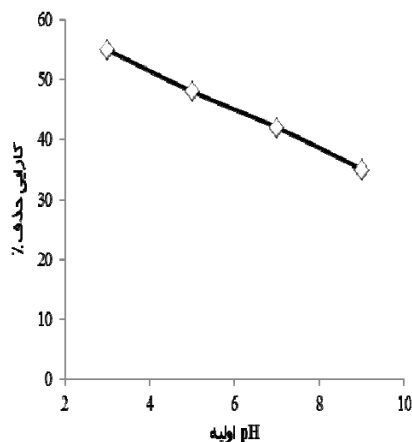
خصوصیات نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی: مرفولوژی نانو ذرات به عنوان ویژگی مهم در تعیین کارایی نانو ذرات در فرآیند پیشرفته فنتون بسیار مورد توجه می باشد. ویژگی سطحی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) در شکل شماره ۲-الف، ۲-ب نشان داده شده است. شکل شماره ۲-الف نشان می دهد نانو ذرات به صورت زنجیره ای از

دانه ها به یکدیگر متصل بوده که نتیجه برهم کنش مغناطیسی میان ذرات کوچک می باشد. ذرات به طور کامل کروی شکل و دارای مرفولوژی همگن می باشند. تصاویر TEM نشان داده اند نانو ذرات سنتز شده، دارای ساختار هسته-پوسته و مرز مشخص بین لایه ها می باشد (۴۸). هم چنین ساختار کروی، آمورف، تجمع یافته و شبکه ای نانو ذرات مشاهده شدند. نانو ذرات به شکل خوشه های نامنظم در تصویر قابل رویت می باشد (۴۹).



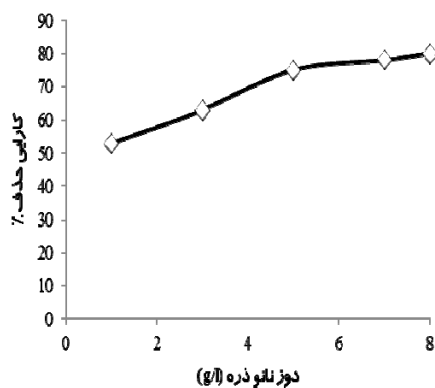
شکل ۲-الف: تصاویر SEM نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز

شده



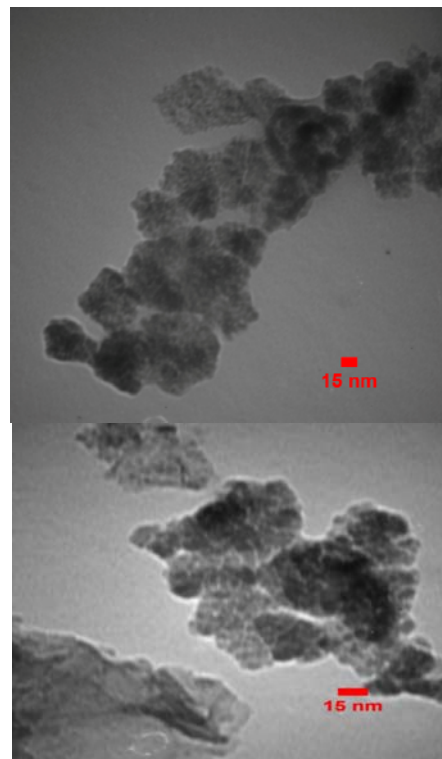
شکل شماره ۳: تأثیر pH بر راندمان حذف سولفاستامید (M) (= t ۳۰ min ، NZVI = ۱ g/L ، H₂O₂ = ۰/۵)

اثر غلظت‌های مختلف نانو ذرات: تأثیر غلظت‌های مختلف نانو ذرات (۱، ۳، ۵، ۷، ۸ g/L) در pH بهینه و زمان تماس ۳۰ دقیقه در شکل شماره ۴ ارائه شده است. شکل مذکور نشان می‌دهد که کارایی حذف با افزایش میزان نانو ذرات از ۱ به ۸ گرم در لیتر، ۲۷ درصد افزایش می‌یابد. در مطالعه حاضر مقدار ۵ گرم در لیتر به عنوان مقدار بهینه نانو ذرات انتخاب شد.



شکل شماره ۴: تأثیر غلظت NZVI بر راندمان حذف سولفاستامید (pH = ۳، H₂O₂ = ۰/۵ M ، t = ۳۰ min)

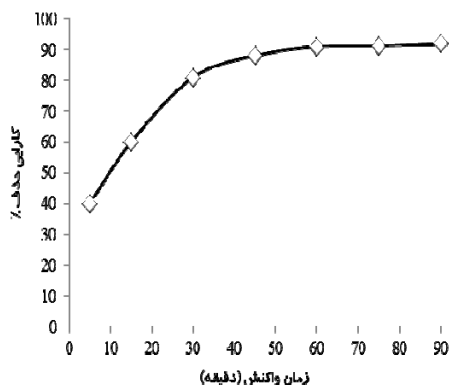
اثر غلظت‌های مختلف H₂O₂: با افزایش غلظت اولیه H₂O₂ از ۰/۰۵ به ۲ مولار، در pH = ۳ و مقدار ۵ گرم در لیتر نانو ذرات آهن صفر، میزان حذف افزایش



شکل شماره ۲-ب: تصاویر TEM نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی

سنتز شده

اثر pH: طبق مطالعات صورت گرفته pH یکی از مؤثر ترین متغیرها در فرآیند اکسیداسیون فنتون می‌باشد (۲). بنابراین تأثیر pH اولیه بر تجزیه سولفاستامید در مقادیر ۳، ۵، ۷ و ۹ ارزیابی گردید (شکل شماره ۳). طبق نتایج به دست آمده با افزایش pH از ۳ به ۹، راندمان حذف کاهش می‌یابد. کم‌ترین و بیش‌ترین میزان حذف مربوط به pH های ۹ و ۳ معادل ۳۵ درصد و ۶۱ درصد بوده است. بنابراین pH بهینه برابر با ۳ انتخاب شد.



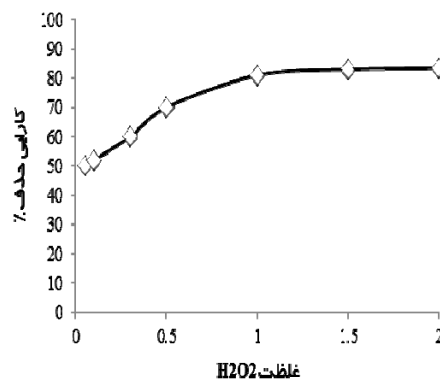
شکل شماره ۶: تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف سولفاستامید (۳)
 $(H_2O_2 = 1M, NZVI = 5g/L, pH =$

میزان کاهش COD : اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) مطابق با روش استاندارد متد اندازه گیری شد (۵۰). ابتدا تحت شرایط بهینه، آنتی بیوتیک سولفاستامید از محلول اولیه دارای غلظت 50 mg/L حذف شد. سپس میزان COD باقیمانده در محلول مورد اندازه گیری قرار گرفت. میزان کاهش غلظت آنتی بیوتیک و COD به ترتیب ۹۱ درصد و ۲۷ درصد بوده است.

سینتیک واکنش

انطباق داده های آزمایشگاهی با مدل های ترسیم شده در شکل شماره ۷ بر اساس ضریب رگرسیون (R^2) (مورد مقایسه قرار گرفت). شکل شماره ۷ نشان دهنده واکنش درجه اول کاذب و واکنش مدل درجه دوم کاذب می باشد. با توجه به R^2 مشخص می شود که واکنش حذف سولفاستامید از مدل درجه دوم کاذب تبعیت می کند.

یافت. بیش ترین بازدهی حذف در غلظت ۱ مولار H_2O_2 به دست آمد. شکل شماره ۵ تأثیر غلظت های مختلف H_2O_2 ($0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1, 1.5, 2M$) در حذف سولفاستامید را نشان می دهد.

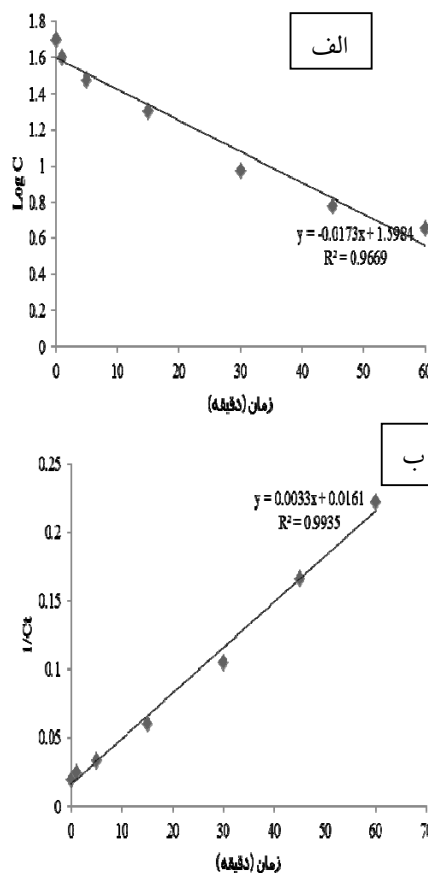
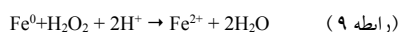


شکل شماره ۵: تأثیر غلظت H_2O_2 بر راندمان حذف سولفاستامید ($30 \text{ min} = t, 5 \text{ g/L} = NZVI, pH = 3$)

اثر زمان: شکل شماره ۶، تأثیر زمان تماس در مقادیر ($5, 15, 30, 45, 60, 75, 90 \text{ min}$) بر حذف سولفاستامید در شرایط بهینه به دست آمده، نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش زمان تماس بازدهی حذف سولفاستامید افزایش می یابد. میزان حذف در زمان ۶۰ دقیقه برابر با ۹۱ درصد بوده و با افزایش زمان تماس از ۶۰ به ۹۰ دقیقه میزان حذف تقریباً ثابت و برابر ۹۲ درصد می باشد. بنابراین زمان تماس ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه در نظر گرفته شد.

در pH بالا به دلیل تجزیه H_2O_2 ، پتانسیل اکسیداسیون پایین رادیکال هیدروکسیل و تشکیل رسوب هیدروکسیل آهن بر روی سطوح نانو ذرات که از تشکیل رادیکال هیدروکسیل ممانعت می نماید، راندمان حذف کاهش می یابد (۵۱). محدوده مناسب pH کوچک بوده و بین ۲ تا ۴ می باشد. در مقادیر pH کم تر از ۲ با تشکیل کمپلکس آهن و یون اگزائیوم $[H_3O_2]^+$ سرعت واکنش پایین است. در نتیجه پدیده مذکور، راندمان فرایند با کاهش روبرو می شود. در pH بالاتر از ۴ با تشکیل کمپلکس هیدروکسیل واکنش با سرعت کمتری رخ داده و در پی آن غلظت آهن در محلول کاهش می یابد. در نتیجه Fe^{2+} احیا نخواهد شد. به طور کلی با افزایش pH پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل کاهش می یابد (۵۲). در مطالعه Zhang و همکارانش در سال ۲۰۱۷ کاربرد نانو ذرات آهن صفر در حذف نورفلاکسین نشان داد در pH برابر ۳-۴ در مدت زمان ۱۰ دقیقه ۹۰ درصد آلاینده حذف شده و با افزایش pH برابر ۶ راندمان به ۱۵ درصد در مدت ۴۰ دقیقه کاهش یافت (۵۳). نتایج مشابه در مطالعه Lin Wang و همکاران در سال ۲۰۱۶ در حذف کلر فنیرامین به روش اکسیداسیون فنتون با استفاده از نانو ذرات آهن صفر مشاهده شد (۵۴).

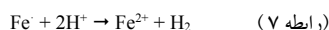
به منظور تعیین تأثیر غلظت نانو ذرات آهن صفر، آزمایشات با تغییر مقدار نانو ذرات در محدوده ۱ تا ۸ گرم در لیتر انجام شد. همان طور که در شکل شماره ۴ مشاهده می شود با افزایش مقدار نانو ذرات، راندمان حذف افزایش یافت. این نتایج می تواند با توجه به افزایش محل های فعال در سطح نانو ذرات و تجزیه بیشتر H_2O_2 و در نتیجه تولید بیش تر رادیکال هیدروکسیل توضیح داده شود (رابطه ۹ و ۱۰). در نهایت حذف سولفاستامید افزایش می یابد.



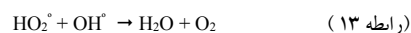
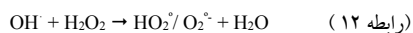
شکل شماره ۷: مدل سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم تجزیه سولفاستامید

بحث

در شکل شماره ۳ مشاهده می شود در $pH = 3$ کارایی حذف سولفاستامید برابر با ۶۱ درصد است و با افزایش pH از ۳ به ۹ میزان حذف ۲۶ درصد کاهش می یابد. پژوهش های صورت گرفته نشان داده اند pH محلول یکی از پارامترهای اساسی و تأثیر گذار بر فرایند شبه فنتون در حذف ترکیبات آلی می باشد. حین کاربرد امواج اولتراسونیک و تحت شرایط اسیدی غلظت Fe^{2+} و میزان تشکیل رادیکال OH^\cdot طبق روابط زیر افزایش می یابد.



اکسیداسیون آن ها پایین تر می باشد (رابطه ۱۲ و ۱۳)
(۵۴).



Wang و همکاران در سال ۲۰۱۵ در پژوهشی بر روی حذف دیازینون طی فرآیند سونوفتون مشاهده نمودند با افزایش غلظت H_2O_2 کارایی فرآیند سونوفتون افزایش می یابد. راندمان حذف دیازینون در غلظت Fe^{2+} برابر 10 mg/L ، غلظت H_2O_2 برابر 150 ، $95/8$ درصد بوده است. در حالی که در شرایط یکسان و با افزایش غلظت H_2O_2 به 200 mg/L ، راندمان حذف کاهش یافت (۲۶). ملکوئیان و همکارانش در سال ۲۰۱۱، غلظت بهینه H_2O_2 در حذف فنل طی فرآیند اکسیداسیون فتون، $0/5$ مولار به دست آوردند. با افزایش میزان H_2O_2 به $0/6$ و $0/8$ مولار تفاوت چشمگیری مشاهده نشد (۵۷).

در زمان تماس 60 دقیقه، راندمان 91 درصد حاصل شد و با ادامه فرآیند، افزایش زمان تأثیری بر روی راندمان نداشته است (شکل شماره ۶). به طور کلی با افزایش زمان واکنش، مقدار رادیکال هیدروکسیل بیش تری تولید شده و در نتیجه راندمان حذف افزایش می یابد. از طرفی دیگر با افزایش زمان تماس راندمان حذف تا جایی افزایش یافت که کارایی حذف تغییر چشم گیری از خود نشان نداد. در این مرحله HO_2^\bullet بر اثر واکنش Fe^{3+} و OH^\bullet تولید می شود HO_2^\bullet . در مقایسه با OH^\bullet قدرت اکسیداسیون کم تری دارد. از طرفی در ابتدا مکان های فعال زیادی در سطح جاذب وجود دارد که به مرور زمان توسط آلاینده اشغال و کاهش ظرفیت جذب را سبب می شود (۵۸، ۵۹). Celal et al. و همکاران در سال ۲۰۱۱ در پژوهشی

با افزایش مقدار نانو ذرات از 5 به 8 گرم در لیتر، راندمان 5 درصد افزایش یافته و تقریباً ثابت می گردد. بنابراین به منظور کاهش هزینه های فرآیند مقدار 5 گرم در لیتر به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته می شود. علت پدیده مذکور تجمع نانو ذرات آهن صفر و در نتیجه عدم دسترسی به رادیکال هیدروکسیل طی واکنش زیر می باشد (۵۴، ۵۵).



در مطالعه صورت گرفته توسط Zha و همکارانش در سال ۲۰۱۴ در خصوص حذف آموکسی سیلین با استفاده از فرآیند فتون و کاربرد نانو ذرات آهن صفر به عنوان کاتالیست به این نتیجه رسیدند که افزایش مقدار نانو ذرات از 200 mg/L به 500 mg/L باعث افزایش راندمان حذف می شود، در حالی که با افزایش مقدار نانو ذرات به 2000 mg/L کارایی فرآیند کاهش می یابد (۴۴). در مطالعه دارائی و همکارانش در سال ۲۰۱۷ در خصوص حذف فنل و ۲-کلروفل با استفاده از نانو ذرات آهن صفر مشاهده شد با افزایش غلظت نانو ذرات تا $1/4$ و $1/33$ گرم به ترتیب حذف فنل و ۲-کلروفل افزایش یافت (۵۶).

پراکسید هیدروژن در 7 غلظت $0/05$ ، $0/1$ ، $0/3$ ، $0/5$ ، 1 و 2 مولار مورد آزمایش قرار گرفت. همان طور که در شکل شماره ۵ مشخص است، با افزایش غلظت H_2O_2 ، راندمان حذف افزایش یافت. علت آن افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل به موازات افزایش میزان H_2O_2 می باشد. اما با افزایش غلظت بیش از 1 مولار، میزان کارایی فرآیند به میزان چشم گیری افزایش نیافت. بخش اعظمی از رادیکال هیدروکسیل تولید شده توسط پراکسید اضافی مصرف شده و رادیکال های HO_2^\bullet ، O_2^\bullet و O_2 تولید شده است که پتانسیل

COD به ترتیب ۹۱/۴ درصد و ۳۵/۶ درصد بوده است (۶۰).

مقادیر به دست آمده از پارامترهای سینتیکی حذف سولفاستامید نشان می‌دهد که ضریب رگرسیون در مدل سینتیکی شبه درجه دوم در مقایسه با مدل شبه درجه اول بیش‌تر و برابر ۰/۹۹۳۶ می‌باشد. نتایج مطالعه حسینی و همکاران در سال ۲۰۱۵ پیرامون حذف تتراسایکلین با استفاده از فرایند نانو سونو شیمیایی با نتایج این پژوهش مطابقت دارد (۷).

سپاسگزاری

این پژوهش حاصل پایان‌نامه تحقیقاتی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط (کد ۲/۹۵۰۸) می‌باشد بدین وسیله از شورای پژوهش و پایان‌نامه دانشگاه علوم پزشکی اردبیل به دلیل حمایت مالی از این تحقیق کمال تقدیر و تشکر را داریم.

References

- Dehghani S, Jafari AJ, Farzadkia M, Gholami M. Sulfonamide antibiotic reduction in aquatic environment by application of fenton oxidation process. Iranian J Environ Health Sci Eng. 2013;10(1):29.
- Martín de Viales MJ, Robles-Molina J, Domínguez-Romero JC, Cañizares P, Sáez C, Molina-Díaz A, et al. Removal of sulfamethoxazole from waters and wastewaters by conductive-diamond electrochemical oxidation. J Chem Technol Biot. 2012;87(10):1441-1449.
- Oturan N, Wu J, Zhang H, Sharma VK, Oturan MA. Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: effect of electrode materials. Appl Catal B: Environmental. 2013;140-141:92-97.
- Wu J, Zhang H, Oturan N, Wang Y, Chen L, Oturan MA. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO₂-IrO₂) anode. Chemosphere. 2012;87(6):614-620.
- Dehghani S, Jonidi Jafari A, Farzadkia M, Gholami M. Investigation of the efficiency of Fenton's advanced oxidation process in sulfadiazine antibiotic removal from aqueous solutions. J Arak Univ Med Sci. 2012;15(7):19-29.(persian).
- Leili M, Fazlzadeh M, Bhatnagar A. Green synthesis of nano-zero-valent iron from Nettle and Thyme leaf extracts and their application for the

مشابه بر روی حذف رنگ CI Reactive Orange 127 توسط فرآیند سونو شیمیایی مشاهده نمودند ۷۵ درصد آلاینده در ۵ دقیقه اول واکنش حذف گردید (۵۸). آذری و همکاران در سال ۲۰۱۴ در مطالعه پیرامون استفاده از کربن نانو تیوب مغناطیسی شده با نانو ذرات آهن صفر برای حذف نترات، زمان تماس ۶۰ دقیقه را به عنوان زمان تعادل گزارش کردند (۵۹).

نتایج حاصل نشان داد میزان حذف COD 27 درصد و کمتر از میزان حذف آنتی‌بیوتیک (۹۱ درصد) بوده است. علت این است که H₂O₂ کافی برای اکسیداسیون تمام ترکیبات آلی وجود نداشته است. همچنین مقداری از آنتی‌بیوتیک سولفاستامید به طور کامل تجزیه نشده و به سایر ترکیبات آلی تبدیل شده است (۱). در مطالعه صورت گرفته توسط Cui و همکاران در سال ۲۰۱۵ در خصوص حذف بربرین به روش اکسیداسیون فنتون تحت شرایط بهینه، حذف بربرین و

- removal of cephalixin antibiotic from aqueous solutions. *Environ Technol.* 2017; 12: 1-15.
7. Hoseini M, Safari GH, Kamani H, Jaafari J, Mahvi A. Survey on Removal of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions by Nano-Sonochemical Process and Evaluation of the Influencing Parameters. *Iran J Health Environ.* 2015;8(2):141-152.(persian).
8. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *J Environ Manage.* 2011;92(10):2304-2347.
9. Rahmani K, Faramarzi MA, Mahvi AH, Gholami M, Esrafil A, Forootanfar H, et al. Elimination and detoxification of sulfathiazole and sulfamethoxazole assisted by laccase immobilized on porous silica beads. *Int Biodeter Biodegr.* 2015;97:107-114.
10. Liu Y, Wang J. Degradation of sulfamethazine by gamma irradiation in the presence of hydrogen peroxide. *J Hazard Mater.* 2013;250-251:99-105.
11. Dirany A, Sirés I, Oturan N, Oturan MA. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere.* 2010;81(5):594-602.
12. Nagamalleswari G, Phaneendra D, Prabakar E, Suresh V, Ramarao N. New colorimetric method development and validation of sulfacetamide in bulk and formulation by different analytical reagents. *International Journal of Advances in Pharmaceutical Analysis.* 2013;3(2):30-36.
13. Rahmani H, Gholami M, Mahvi AH, Alimohammadi M, Azarian G, Esrafil A, et al. Tinidazole Removal from Aqueous Solution by Sonolysis in the Presence of Hydrogen Peroxide. *Bull Environ Contam Toxicol.* 2014;92(3):341-346.
14. Fazlzadeh M, Rahmani A, Nasehinia HR, Rahmani H, Rahmani K. Degradation of sulfathiazole antibiotics in aqueous solutions by using zero valent iron nanoparticles and hydrogen peroxide. *Koomesh.* 2016; 18(3):350-356.(persian).
15. Turkdogan FI, Yetilmezsoy K. Appraisal of potential environmental risks associated with human antibiotic consumption in Turkey. *J Hazard Mater.* 2009;166(1):297-308.
16. Adams C, Wang Y, Loftin K, Meyer M. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of Environmental Engineering.* 2002;128(3):253-260.
17. Azari A, Esrafil A, Ahmadi E, Gholami M. Performance evaluation of magnetized multiwall carbon nanotubes by iron oxide nanoparticles in removing fluoride from aqueous solution. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2015;25(124):128-142.(persian).
18. Ahmed MB, Zhou JL, Ngo HH, Guo W. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: progress and challenges. *Sci Total Environ.* 2015;532:112-126.
19. Almasi A, Dargahi A, Amrane A, Fazlzadeh M, Mahmoudi M, Hashemian A. Effect of the retention

- time and the phenol concentration the stabilization pond efficiency in the treatment of oil refinery wastewater. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2014;23(10a):2541-2548.
20. Sirés I, Brillas E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. *Environ Int*. 2012;40:212-229.
 21. Brillas E, Sirés I. Electrochemical removal of pharmaceuticals from water streams: reactivity elucidation by mass spectrometry. *TrAC-Trends Anal Chem*. 2015;70:112-121.
 22. Dadban Shahamat Y, Zazouli MA, Asgharnia H, Dehghanifard E. Evaluation of rapid purification of high concentrations of 2, 4-Dinitrophenol in wastewater using catalytic ozonation with carboneus nanocomposite. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2016;25(133):138-149.(persian).
 23. Azizi E, Fazlzadeh M, Ghayebzadeh M, Hemati L, Beikmohammadi M, Ghaffari HR, et al. application of advanced oxidation process (H₂O₂/UV) for removal of organic materials from pharmaceutical industry effluent. *Environment Protection Engineering*. 2017;43(1):183-191.(persian).
 24. Dargahi A, Pirsahab M, Hazrati S, Fazlzadehdavil M, Khamutian R, Amirian T. Evaluating efficiency of H₂O₂ on removal of organic matter from drinking water. *Desalination and Water Treatment*. 2015;54(6):1589-1593.
 25. Methatham T, Lu MC, Ratanatamskul C. Removal of 2, 4-dichlorophenol as herbicide's by-product by Fenton's reagent combined with an electrochemical system. *Desalination and Water Treatment*. 2011;32(1-3):42-48.
 26. Wang C, Shih Y. Degradation and detoxification of diazinon by sono-Fenton and sono-Fenton-like processes. *Sep Purif Technol*. 2015;140:6-12.
 27. Chelliapan S, Sallis P. Removal of organic compound from pharmaceutical wastewater using advanced oxidation processes. *J Sci Ind Res (JSIR)*. 2013; 72(4).
 28. Parastar S, Nasserri S, Borji SH, Fazlzadeh M, Mahvi AH, Javadi AH, et al. Application of Ag-doped TiO₂ nanoparticle prepared by photodeposition method for nitrate photocatalytic removal from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*. 2013;51(37-39):7137-7144.
 29. Jamali H, Inaloo KD, Ghaffari H, Kheradpishe Z, Nikpay A. Optimization of factors affecting the application of Fenton process in sofa and detergent wastewater treatment. *J Hormozgan Univ Med Sci*. 2013;17(4):317-324.(persian).
 30. Farzadkia M, Rahmani K, Gholami M, Esrafil A, Rahmani A, Rahmani H. Investigation of photocatalytic degradation of clindamycin antibiotic by using nano-ZnO catalysts. *Korean J Chem Eng*. 2014;31(11):2014-2019.
 31. Yehia F, Eshaq G, Rabie A, Mady A, ElMetwally A. Phenol degradation by advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation. *Egyptian*

- Journal of Petroleum. 2015;24(1):13-18.
32. Samaei MR, Maleknia H, Azhdarpoor A. Effects of pH on the Kinetics of Methyl Tertiary Butyl Ether Degradation by Oxidation Process (H₂O₂/Nano Zero-Valent Iron/Ultrasonic). Jundishapur J Health Sci. 2015;7(3):e30285.(persian).
33. Fazlzadeh M, Rahmani K, Zarei A, Abdoallahzadeh H, Nasiri F, Khosravi R. A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr (VI) from aqueous solutions. Adv Powder Technol. 2017;28(1):122-130.
34. Fazlzadeh M, Abdoallahzadeh H, Khosravi R, Alizadeh B. Removal of Acid Black 1 from Aqueous Solutions Using Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles. J Mazandaran Univ Med Sci. 2016;26(143):174-186.(persian).
35. Shokoohi R, Mahmoudi MM, Ghilan RA. Efficiency of Magnetic Nanoparticles Modified with Sodium Alginate for Removal of Bisphenol A from Aqueous Solutions Using heterogeneous Fenton Process. J Mazandaran Univ Med Sci. 2017;27(148):88-99.
36. Bhavani R, Sivasamy A. Sonocatalytic degradation of malachite green oxalate by a semiconductor metal oxide nanocatalyst. Ecotoxicol Environ Saf. 2016;134(Pt2):403-411.
37. Wei Y, Wang X, Guo W, Wang J. Mechanistic study of the degradation of azo dye reactive brilliant red K-2BP by ultrasound radiation and zero-valent iron. Environ Eng Sci. 2012;29(6):399-405.
38. Fazlzadeh M, Rahmani K, Zarei A, Abdoallahzadeh H, Nasiri F, Khosravi R. A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr(VI) from aqueous solutions. Advanced Powder Technology. 2017; 28(1):122-130.
39. Mueller NC, Nowack B. Nanoparticles for remediation: solving big problems with little particles. Elements. 2010;6(6):395-400.
40. Dianatitilaki R, Safarpour M. Nitrate Removal from Water by Nano zero Valent Iron in the Presence and Absence of ultraviolet light. J Mazandaran Univ Med Sci. 2014;24(113):151-161.(persian).
41. Fu F, Dionysiou DD, Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. J Hazard Mater. 2014;267:194-205.
42. Zhou X, Lv B, Zhou Z, Li W, Jing G. Evaluation of highly active nanoscale zero-valent iron coupled with ultrasound for chromium (VI) removal. Chem Eng J. 2015;281:155-163.
43. Seidmohammadi A, Asgari G, Torabi L. Removal of Metronidazole Using Ozone Activated Persulfate from Aqueous Solutions in Presence of Ultrasound. J Mazandaran Univ Med Sci. 2016;26(143):160-173.(persian).
44. Zha S, Cheng Y, Gao Y, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Nanoscale zero-valent iron as a catalyst for

- heterogeneous Fenton oxidation of amoxicillin. Chem Eng J. 2014;255:141-148.
45. Zazouli MA, Yousefi Z, Eslami A, Ardebilian MB. Municipal solid waste landfill leachate treatment by fenton, photo-fenton and fenton-like processes: Effect of some variables. Iran J Environ Health Sci Eng. 2012;9(1):3.
 46. Liu Y, Choi H, Dionysiou D, Lowry GV. Trichloroethene hydrodechlorination in water by highly disordered monometallic nanoiron. Chem Mater. 2005;17(21):5315-5322.
 47. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Application of Azolla Filiculoides biomass for 2-Chlorophenol and 4-Chlorophenol Removal from aqueous solutions. Iran J Health Sci. 2013;1(2):43-55.
 48. Liu A, Liu J, Zhang WX. Transformation and composition evolution of nanoscale zero valent iron (nZVI) synthesized by borohydride reduction in static water. Chemosphere. 2015;119:1068-1074.
 49. Eslami S, Ebrahimzadeh MA, Biparva P, Abedi Rad M. Zero Valent Iron-Based Nanoparticles: Synthesis, Characterization and their Application in Biology and Medicine. J Mazandaran Univ Med Sci. 2016;26(142):285-310.
 50. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation APHA-AWWA-WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association(APHA); 1981.
 51. Zhou H, Shen Y, Lv P, Wang J, Li P. Degradation pathway and kinetics of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromides oxidation in an ultrasonic nanoscale zero-valent iron/hydrogen peroxide system. J Hazard Mater. 2015;284:241-252.
 52. Khamaruddin PF, Bustam MA, Omar AA, editors. Using Fenton's reagents for the degradation of diisopropanolamine: effect of temperature and pH. International Conference on Environment and Industrial Innovation IPCBEE; 2011. IACSIT Press, Singapore.
 53. Zhang W, Gao H, He J, Yang P, Wang D, Ma T, et al. Removal of norfloxacin using coupled synthesized nanoscale zero-valent iron (nZVI) with H₂O₂ system: Optimization of operating conditions and degradation pathway. Sep Purif Technol. 2017;172:158-167.
 54. Wang L, Yang J, Li Y, Lv J, Zou J. Removal of chlorpheniramine in a nanoscale zero-valent iron induced heterogeneous Fenton system: Influencing factors and degradation intermediates. Chem Eng J. 2016;284:1058-1067.
 55. Zazouli M, Ebrahimzadeh MA, Yazdani Charati J, Shiralizadeh Dezfoli A, Rostamali E, Veisi F. Effect of sunlight and ultraviolet radiation in the titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles for removal of furfural from water. J Mazandaran Univ Med Sci. 2013;23(107):126-138.(persian).
 56. Daraei H, Kamali H. Synthesis of iron nanoparticles and evaluation of their operation in phenol and 2-chlorophenol removal from aqueous solution.

- Journal of Health in the Field. 2017;1(3):31-40.(persian)
57. Malakootian M, Asadi M. Efficiency of fenton oxidation process in removal of phenol in aqueous solutions. 2011.22(3)(79):46-52.(persian).
58. Celalettin O, Muhammed K, Serkan S. The sonochemical decolorisation of textile azo dye CI Reactive Orange. J of Color Technol. 2011;127(4):268-273.
59. Azari A, Babaie A-A, Rezaei-Kalantary R, Esrafil A, Moazzen M, Kakavandi B. Nitrate removal from aqueous solution by carbon nanotubes magnetized with nano zero-valent iron. J Mazandaran Univ Med Sci. 2014;23(2):15-27.
60. Cui X, Zeng P, Qiu G, Liu Y, Song Y, Xie X, et al. Pilot-scale treatment of pharmaceutical berberine wastewater by Fenton oxidation. Environmental Earth Sciences. 2015;73(9):4967-4977.